

2002/G-002

Abs

GLASS FIBER REINFORCED THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2107664
Publication date: 1990-04-19
Inventor: AKAGAWA TOMOHIKO; others: 02
Applicant: UBE IND LTD
Classification:
- **international:** C08L77/00; C08K7/14; C08L23/26; C08L77/00
- **european:**
Application number: JP19880260678 19881018
Priority number(s):

Abstract of JP2107664

PURPOSE: To obtain the title composition suitable in the field of parts of automobiles, having excellent oil resistance, impact resistance, etc., without damaging rigidity, heat resistance, etc., by blending a specific polyamide with a specific modified polypropylene and glass fibers.

CONSTITUTION: 100pts.wt. total amounts of (A) 25-45wt.% modified polypropylene having 0.9-1.3 intrinsic viscosity prepared by grafting A2: 0.05-2pts.wt., preferably 0.1-1.0pt.wt. unsaturated carboxylic acid (derivative) onto A1: 100pts.wt. crystalline polypropylene and (B) 75-55wt.% polyamide having viscosity in melt blending with the component A of 0.5-1.2 viscosity of the component A and 1.8-2.5 relative viscosity measured at 1% solution in 96% sulfuric acid is blended with (C) 5-150pts.wt. glass fibers. Preferably the component A is blended with the component B in a molten state, a matrix is formed in the component B and then further mixed with the component C in a molten state.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平2-107664

⑤Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成2年(1990)4月19日
 C 08 L 77/00 L Q S A 7038-4 J
 C 08 K 7/14 K F T 6770-4 J
 C 08 L 23/26 K C V 7107-4 J
 77/00 K L C B 7038-4 J
 //(C 08 L 77/00
 51:06)

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭発明の名称 ガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物

⑮特 願 昭63-260678

⑯出 願 昭63(1988)10月18日

⑰発 明 者 赤 川 智 彦 大阪府堺市築港新町3丁目1番地 宇部興産株式会社堺工場内

⑰発 明 者 酒 井 郁 典 大阪府堺市築港新町3丁目1番地 宇部興産株式会社堺工場内

⑰発 明 者 高 先 泰 文 大阪府堺市築港新町3丁目1番地 宇部興産株式会社堺工場内

⑰出 願 人 宇 部 興 産 株 式 有 限 公 司 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

1. 発明の名称

ガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 結晶性ポリプロピレン100重量部に
 対し不飽和カルボン酸および/またはその誘導
 体0.05~2.0重量部をグラフトして変性
 し、デカリン中135℃で測定した固有粘度が
 0.9~1.3である変性ポリプロピレン25
 ~45重量%と、

(b) 上記(a)成分との熔融混合時の粘度 η_b
 が、(a)成分のそれ(η_a)の0.5~1.2
 倍であり、9%硫酸中1%溶液で測定した相
 対粘度が1.8~2.5であるポリアミド75
 ~55重量%、および、

(c) 上記(a)成分+ (b)成分=100重量部に
 対しガラス繊維5~150重量部と、
 からなるガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

(2) 上記(a)成分と (b)成分とを熔融混合後

に、(c)成分を加えて、さらに熔融混合すること
 により得られるポリアミドがマトリックスを形成
 している特許請求の範囲(1)に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物
 に関するものである。さらに詳しくは、ポリアミ
 ドとポリプロピレンおよびガラス繊維からなるガ
 ラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物に関する。

〔従来技術および問題点〕

ガラス繊維強化ポリアミド(以下PAGと呼ぶ)
 は、機械的強度、耐熱性などが非常に優れている
 ため、工業用部品分野に広く使用されている。し
 かしながらPAGは、ポリアミドの吸湿性のため
 に、吸湿時の強度低下や寸法変化が大きく、また、
 成形性や塩化カルシウムによる耐クラック性など
 に欠点があった。

一方、従来からポリアミドとポリプロピレンお
 びガラス繊維とからなる混合物で、PAGの機
 械的強度、耐熱性を保持しつつ上記のPAGの欠

点を改良しようとする試みがなされている（例えば、特開昭49-130947号、特開昭57-172953号など）。しかしながらこれらの従来技術では、PAG並みの機械的強度、耐熱性を保持するために必要なポリアミド含有量は75重量%以上と高いため、含有されるポリプロピレンによるPAGの改良効果は充分でない。

また、さらに上記の欠点を改良する目的で、ポリアミドの含有量が60重量%以下の範囲についても検討されている（例えば、特開昭60-58458号など）。

しかし、これらの従来技術では、ポリプロピレンがマトリックス成分となっているため、機械的強度の低下が大きく、例えばPAGの代替用材料として使用することは難しい。

ポリアミドとポリプロピレンおよびガラス繊維からなる混合物においてPAG並みの機械的強度、耐熱性を保持させるためには、ポリアミドのマトリックスを形成させることが必要である。さらにPAGの欠点を改良するためには、ポリプロピレ

つつPAGの欠点が改良された、流動性および耐衝撃性などに優れたガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物を見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物は、

(1) (a) 結晶性ポリプロピレン100重量部に
対し不飽和カルボン酸および／またはその誘導
体0.05～2.0重量部をグラフトして変性
し、デカリン中135℃で測定した固有粘度が
0.9～1.3である変性ポリプロピレン25
～45重量%と、

(b) 上記(a)成分との溶融混合時の粘度 η_b
が、(a)成分のそれ(η_a)の0.5～1.2
倍であり、96%硫酸中1%溶液で測定した相
対粘度が1.8～2.5であるポリアミド75
～55重量%、および、

(c) 上記(a)成分+ (b)成分=100重量部に
対しガラス繊維5～150重量部と、

からなるガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物、

(2) 上記(a)成分と(b)成分とを溶融混合後

ンの含有量がより多い範囲でポリアミドのマトリックスを形成させなければならない。また、より低粘度のポリプロピレンを使用することにより、組成物の流動性をより良好なものにすることも必要である。そのためには、ポリアミドとポリプロピレンの各々の特性、含有比率および粘度、さらには、ポリアミドとポリプロピレンおよびガラス繊維の混合方法などを考慮することが非常に重要となる。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等は、ポリアミドとポリプロピレンおよびガラス繊維とからなる混合物において、含有されるポリプロピレンがより多い範囲でポリアミドがマトリックスを形成して、PAG並みの機械的強度、耐熱性を保持しつつPAGの吸湿による強度低下や寸法変化などが改良された組み合わせおよびそれらの混合寸法について鋭意探究した。

その結果、特定のポリアミドと特定のポリプロピレンとガラス繊維とからなる組成物を検討することにより、PAG並みの剛性、耐熱性を保持し

に、(c)成分を加えて、さらに溶融混合することにより得られるポリアミドがマトリックスを形成している前記(1)に記載の組成物、

である。

本発明における変性ポリプロピレンの原料である結晶性ポリプロピレンとは、メルトインデックス(ASTM D1238、230℃、2160g)が0.3～30g/10分のプロピレンの結晶性単独重合体、エチレンとのランダムまたはブロック共重合体、およびこれらの混合物などである。エチレン-プロピレン共重合体は、エチレン含有率が、ランダム共重合体では5重量部以下、ブロック共重合体では3～15重量部であるものが好ましい。

これらの結晶性ポリプロピレンのうち、特に好ましいものは、メルトインデックス0.3～15g/10分のプロピレン結晶性単独重合体である。

グラフト変性用の原料モノマーとしては、不飽和カルボン酸および／またはその誘導体が用いられる。具体的には、アクリル酸、メタアクリル酸、

マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸などや、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などである。これらの中でも無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物が好ましい。

グラフト変性反応開始剤としては、特に制限されるものではなく、1分半減期を有し、該半減期を得るための分解温度が、原料ポリプロピレンの融点以上で250℃以下のものであればよい。必要な分解温度が250℃を越えるとグラフト反応が効率的に行われない場合がある。

このような反応開始剤としては、ヒドロペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ペルオキシエステルなどの有機過酸化化物などがある。本発明で使用される有機過酸化化物としては、例えば、 α -ブチルペルオキシベンゾエート、シクロヘキサノペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、 α -ブチルペルオキシアセテート、メチルエチルケトンペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-

料ポリプロピレン100重量部に対し0.05~2.0重量部、好ましくは0.1~1.0重量部、反応開始剤は0.002~0.5重量部である。

上記のモノマーが0.05重量部より少ない場合には変性の効果が得られず、一方2重量部を越える場合にはモノマーのグラフト効率が極端に低下し、未反応モノマーが増加するため、好ましくない。

上記のようにして得られる変性ポリプロピレンは、モノマーのグラフト率が0.03~1.0重量%で、デカリン中135℃で測定した固有粘度が0.9~1.3あり、好ましくはグラフト率が0.05~0.5重量%で固有粘度が1.1~1.3である。

グラフト率が0.03重量%より小さい場合はポリアミドとの相溶性が低下し成形時にデラミ現象が起こる場合があり、一方、1.0重量%を越えると剛性の改良効果がなくなる。

また、固有粘度が1.3を越える場合は組成物の流動性が低下し、0.9より小さい場合は分子

2,5-ジ(ブチルペルオキシ)ヘキサンなどがある。使用に際しては反応条件などに応じて適宜選択することができる。

変性ポリプロピレンは、結晶性ポリプロピレンと前記グラフト変性用の原料モノマーおよび前記反応開始剤とを混合し、窒素気流中または空気中で熔融混合することによって得ることもできるし、また、結晶性ポリプロピレンをトルエンまたはキシレン中に加圧、加熱溶解し前記グラフト変性用の原料モノマーおよび前記反応開始剤を滴下しながら攪拌混合することによっても得ることができる。

熔融混合は2軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどの混練機を用いてもよいが、通常は単軸押出機で行なうことができる。混合温度は原料ポリプロピレンの融点以上の温度で通常約175~280℃で行なう。熔融混合時間は原料などにより異なるが、一般に約0.5~20分間で行なうことができる。

グラフト変性用の原料モノマーの添加量は、原

量が高い組成物の強度が低下する。

変性ポリプロピレンの含有量は25~45重量%、好ましくは35~45重量%である。含有量が25重量%より小さい場合はポリプロピレンによる吸湿時物性低下率の改良効果はほとんどなく、一方45重量%を越える場合はポリアミドがマトリックスを形成しない場合があるためPAG並みの強度が保持できない。

本発明に使用されるポリアミドは、 ϵ -カプロラクタム、6-アミノカプロン酸、 ω -エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、9-アミノノナン酸、 α -ピロリドン、 α -ピペリドンなどから得られる重合体または共重合体、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどのジアミンとテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などのジカルボン酸とを重合して得られる重合体もしくは共重合体、もしくはこれらのブレンド物であり、かつ、96%

硫酸中1%溶液で測定した相対粘度が1.8～2.3、好ましくは2.0～2.2である。相対粘度が2.3を越える場合はポリアミドがマトリックス成分とならないため耐熱性の改良効果はなく、一方、1.8より小さい場合は分子量が低いため強度が低下する。具体的には、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン1212、ナイロン6/66などを例示することができる。

このポリアミドは、上記した変性ポリプロピレンとの熔融融合時の粘度(η_b)が変性ポリプロピレンの粘度(η_a)の0.5～1.2倍、好ましくは0.7～1.0倍であることが必要である。ポリアミドの熔融粘度が変性ポリプロピレンの0.5倍未満ではポリアミドの分子量が低くなり、強度が出なくなる。一方、1.2倍を越えるとポリアミドのマトリックスの形成が悪くなる。

なお、ここでいう粘度とは、熔融融合時の剪断速度において、高化式フローテスターで測定される見掛けの粘度を指す。

レンとポリアミドを供給し熔融融合し、シリンダー部の供給口からガラス繊維を供給してさらに熔融融合するなど、あらかじめポリアミド成分にマトリックスを形成させた後にガラス繊維を加えるのが好ましい。

本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、帯電防止剤、難燃剤、可塑剤、造核剤、染料あるいは少量のポリオレフィン類を配合してもよい。

[実施例]

以下実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されないことは明らかであろう。

本発明の実施例で用いた測定方法は以下の通りである。

メルトインデックス:

ASTM D1238 (230℃)

引張特性: ASTM D638

曲げ特性: ASTM D2584

本発明に使用されるガラス繊維は、通常の樹脂強化用に使用されているガラスチョップドストランド、ガラスロービング、ガラスミルドファイバーなどである。その表面をシラン化合物、例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなど、およびウレタン系、アクリル系、エポキシ系の低分子量樹脂で処理したものが好ましい。

本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物を得るためには、前記変性ポリプロピレン、ポリアミドおよびガラス繊維を同時に熔融混練してもよく、ガラス繊維入り前記樹脂を使用してもよいが、変性ポリプロピレンと前記ポリアミドとを熔融混合後に、前記ガラス繊維を加えて熔融融合するのが好ましい。例えば、変性ポリプロピレンとポリアミドを熔融混合しペレット化した後、ガラス繊維を加えて再び熔融融合するか、通常の原料供給口のほかにシリンダー部に原料供給口を加えた押出機を用いて、通常の供給口から変性ポリプロピ

アイゾット衝撃強度:

ASTM D256 ノッチ付き

熱変形温度:

ASTM D648

18.6 kg/cm² 荷重

沸水浸漬後の引張強度: テストピースを沸水に4.5時間浸漬後、ASTM D638にて引張強度を測定

沸水浸漬後の曲げ弾性率: テストピースを沸水に4.5時間浸漬後、ASTM D2548にて曲げ弾性率を測定

外観: 目視により表面光沢、ガラス繊維の浮き出しを観察し、良好なものを○、劣るものを×、その中間のものを△で表示した。

実施例1

メルトインデックスが1.0 g/10分プロピレン結晶性単独重合体100重量部に対して、無水マレイン酸0.2重量部およびヒューズチルペルオキシベンゾエート0.2重量部を加えて220

にて溶融混合することにより得られる、デカリ
ン中135℃で測定した固有粘度が1.1の変性
ポリプロピレン（以下MPP-1）26重量%
と、96%硫酸中1%溶液で測定した相対粘度が
2.2で溶融混合時の剪断速度200~400
sec⁻¹において高化式フローテスターで測定した
見掛け上の粘度がMPP-1のその0.6倍の
ナイロン6（以下PA-1）39重量%をブレ
ンダーでドライブレンドし、通常の原料供給口の
ほかにシリンドー部に原料供給口を備えた押出
機（EXT-1）の通常の原料供給口に投入し、
280℃にて溶融混合後、シリンドー部の供給口
から長さ3mm、径11μでγ-アミノプロピル
トリエトキシシランで表面処理したガラス繊維
（以下GF-1）チョブドストランド35重量%
を定量フィーダーにて投入し、さらに溶融混合し
て造粒してペレットを製造した。このペレットを
乾燥後、270℃で射出成形して物性測定用テ
ストピースを作製した。

以下この結果を表1に示す。

様に行なった。

比較例6

相対粘度2.2のナイロン6を65重量%と、
通常ポリアミドに使用されているガラス繊維35
重量%を一括ドライブレンドした後、溶融混合
することにより得られるPAG。

比較例7

MPP-1の代わりに無水マレイン酸グラフト
率が3.0重量%で固有粘度が1.6の変性ポリ
プロピレン1重量%（MPP-3）と、固有粘度
が1.8のプロピレン結晶性単重合体（PP-
2）28重量%と、PA-1を36重量%、およ
びGF-1を35重量%とを、EXT-2（通常
の原料供給口のみ単軸押出機）を用いて一括法
で溶融混合しペレットを製造し、実施例1と同様
の方法でテストピースを得た。

（以下、余白）

実施例2~4

MPP-1、PA-1およびGF-1の配合量
を表1に示す如く変えたこと以外は実施例1と同
様に行なった。

比較例1

MPP-1の代わりに実施例1におけると同量
の無水マレイン酸で変性した固有粘度が0.6の
変性ポリプロピレン（以下MPP-2）を用いる
こと以外は実施例1と同様に行なった。

比較例2

PA-1の代わりに相対粘度が3.5のナイロ
ン6（以下PA-2）を用いること以外は実施例
1と同様に行なった。

比較例3

MPP-1の代わりに固有粘度が1.2の未変
性ポリプロピレン（以下PP-1）を用いること
以外は実施例1と同様に行なった。

比較例4、5

MPP-1、PA-1およびGF-1の配合量
を表1に示す如く変えたこと以外は実施例1と同

組 成 (wt%)	MPP-1	MPP-2	MPP-3	PP-1	PP-2	PA-1	PA-2	GF-1	押出機	物性									
										実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	実施例2	実施例3
メルトインデックス (230℃)	7.0	5.0	9.5	180	1910	1510	1450	2200	2180	1380	1410	1960	2010	2010	2010	2010	2010	2010	2010
引張強度 (kg/cm ²)	1720	1850	2650	9500	9500	9500	9500	9500	9500	9500	9500	9500	9500	9500	9500	9500	9500	9500	9500
曲げ強度 (kg/cm ²)	2710	2840	99000	16.7	16.2	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	81000	99000	99000	16.7	16.2	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
アイソット（ソフチナ） (kg/cm ²)	16.7	16.2	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
H.D.T. (18.5kg/cm ²)	205	208	208	208	208	208	208	208	208	208	208	208	208	208	208	208	208	208	208
沸水浸漬後の引張強度 (kg/cm ²)	1380	1430	1430	1430	1430	1430	1430	1430	1430	1430	1430	1430	1430	1430	1430	1430	1430	1430	1430
沸水浸漬後の曲げ弾性率 (kg/cm ²)	57000	65200	65200	65200	65200	65200	65200	65200	65200	65200	65200	65200	65200	65200	65200	65200	65200	65200	65200
成形品外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

〔発明の効果〕

本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物は、ポリプロピレンとポリアミドおよびガラス繊維からなる混合物において、含有ポリアミドがより少ない範囲で、特定のポリプロピレン、特定のポリアミド、およびガラス繊維とを溶融混合して製造することにより、PAG並みの剛性、耐熱性を有し、かつ耐油性、耐衝撃性、電気的特性など高い水準を有している。

以上の如く本発明の組成物は、PAG並みの強度と耐熱性を有し、かつPAGに比べ低比重で吸湿性や塩化カルシウムによる耐クラック性および流動性が改良されてバランスがとれた物性を有するので、従来からPAGが使用されている自動車用部品分野、電気部品分野などの種々の用途に好適である。

特許出願人 宇部興産株式会社